

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :  <b>C08F 297/04</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/58380</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>5. Oktober 2000 (05.10.00)</b>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP00/02568</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>23. März 2000 (23.03.00)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten:            199 14 075.8 27. März 1999 (27.03.99) DE            09/471,288 23. Dezember 1999 (23.12.99) US         </p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): <b>KNOLL, Konrad [DE/DE]; Horst-Schork-Str. 184, D-67069 Ludwigshafen (DE). FISCHER, Wolfgang [DE/DE]; Stefan-Zweig-Str. 12, D-69190 Walldorf (DE). GAUSEPOHL, Hermann [DE/DE]; Medardusring 74, D-67112 Mutterstadt (DE). KOCH, Jürgen [DE/DE]; BASF AG/DPP/PT-D 219, D-67056 Ludwigshafen (DE). WÜNSCH, Josef [DE/DE]; Gartenstr. 31C, D-67105 Schifferstadt (DE). NAEGELE, Paul [DE/DE]; Zanderstr. 43, D-67166 Otterstadt (DE).</b></p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b></p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Titel: <b>TRANSPARENT, IMPACT-RESISTANT POLYSTYRENE ON A STYRENE-BUTADIENE BLOCK COPOLYMER BASIS</b></p> <p>(54) Bezeichnung: <b>GLASKLARES, SCHLAGZÄHES POLYSTYROL AUF BASIS VON STY-ROL-BUTADIEN-BLOCKCOPOLYMEREN</b></p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to block copolymers comprising at least two hard blocks S<sub>1</sub> and S<sub>2</sub> consisting of vinyl aromatic monomers and at least one random soft block B/S which is positioned between the hard blocks and consists of vinyl aromatic monomers and dienes. The proportion of hard blocks is more than 40 % by weight of the total block copolymer.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Blockcopomere, enthaltend mindestens zwei Hartblöcke S<sub>1</sub> und S<sub>2</sub> aus vinylaromatischen Monomeren und mindestens einen dazwischenliegenden, statistischen Weichblock B/S aus vinylaromatischen Monomeren und Dienen, wobei der Anteil der Hartblöcke über 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Blockcopolymer beträgt.</p>			

***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Leitland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Glasklares, schlagzähes Polystyrol auf Basis von Styrol-Butadien-Blockcopolymeren

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft Blockcopolymere, enthaltend mindestens zwei Hartblöcke  $S_1$  und  $S_2$  aus vinylaromatischen Monomeren und mindestens einen dazwischenliegenden, statistischen Weichblock 10 B/S aus vinylaromatischen Monomeren und Dienen, wobei der Anteil der Hartblöcke über 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Blockcopolymer, beträgt.

Des weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung 15 der Blockcopolymeren sowie deren Verwendung.

Die US 4 939 208 beschreibt lineare, transparente Styrol-Butadien-Blockcopolymere der Struktur  $S_1-B_1-B/S-S_2$ . Die Polymerisation von Styrol und Butadien in Gegenwart einer Lewis-Base, insbesondere 20 Tetrahydrofuran (Randomizer), führt zu dem statistischen Copolymerblock B/S. Die Länge des B/S-Segments hängt von der Menge an Lewis-Base ab.

Polymodale gekoppelte Styrol-Butadien-Blockcopolymere werden in 25 der EP-A 0 654 488 beschrieben. Die Blöcke B/S enthalten einen Styrolgradienten (Tapered-Block). Durch Zusatz von polaren Verbindungen, wie Tetrahydrofuran als Randomizer kann der statistische Anteil in den Blöcken erhöht werden.

30 Die Polymerisation von Styrol und Butadien in Gegenwart von geringen Mengen Tetrahydrofuran als Randomizer führt zu einem hohen Anteil an Homo-Polybutadienblöcken und einem verschmierten Übergang zum Polystyrolblock. Erhöht man die Tetrahydrofuranmenge, so gelangt man zwar zu mehr oder weniger statistischen 35 Butadien-Styrol-Copolymerblöcken, allerdings wird hierbei gleichzeitig der relative Anteil an 1,2-Verknüpfungen des Polydiens (1,2-Vinylgehalt) stark erhöht. Der hohe 1,2-Vinylgehalt beeinträchtigt aber die Thermostabilität des entsprechenden Blockcopolymeren und erhöht die Glasübergangstemperatur.

40 Die DE-A 19615533 beschreibt ein elastomeres Styrol-Butadien-Blockcopolymer mit einem relativen Anteil an 1,2-Verknüpfungen des Polydiens unterhalb von 15 % und einem Anteil der Hartphase von 1 bis 40 Vol.-%. Die Polymerisation der Weichphase wird in 45 Gegenwart eines löslichen Kaliumsalzes vorgenommen.

Die Verwendung von Kaliumalkoholaten oder Kaliumhydroxid und lithiumorganischen Polymerisationsinitiatoren wird in US 3,767,632, US 3,872,177, US 3,944,528 und von C.W. Wolfford et al. in J. Polym. Sci., Part. A-1, Vol. 7 (1969), S. 461-469, 5 beschrieben.

Die statistische Copolymerisation von Styrol und Butadien im Cyclohexan in Gegenwart von löslichen Kaliumsalzen wird von S.D. Smith, A. Ashraf in Polymer Preprints 34 (2), 672 (1993) und 10 35 (2), 466 (1994) beschrieben. Als lösliche Kaliumsalze werden Kalium-2,3-dimethyl-3-pentanolat und Kalium-3-ethyl-3-pentanolat erwähnt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein glasklares, 15 schlagzähes Polystyrol mit einem ausgewogenen Zäh-/Steifigkeits- Verhältnis bereitzustellen, das die vorgenannten Nachteile nicht aufweist. Insbesondere sollte das schlagzähe Polystyrol eine hohe intrinsische thermische Stabilität und reduzierte Tixotropie aufweisen. Die Verträglichkeit mit Styrolpolymeren sollte eben- 20 falls gegeben sein, um transparente Mischungen zu erhalten. Die Effizienz zur Schlagzähmodifizierung von Styrolpolymeren, ins- besondere Standardpolystyrol, sollte erhöht werden.

Demgemäß wurden Blockcopolymere, enthaltend mindestens zwei Hart- 25 blöcke  $S_1$  und  $S_2$  aus vinylaromatischen Monomeren und mindestens einen dazwischenliegenden, statistischen Weichblock B/S aus vinylaromatischen Monomeren und Dienen, wobei der Anteil der Hartblöcke über 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Block- copolymer beträgt, gefunden. In bevorzugten Blockcopolymeren 30 liegt der 1,2-Vinylgehalt im Weichblock B/S unter 20 %.

Als Vinylgehalt wird der relative Anteil an 1,2-Verknüpfungen der Dieneinheiten, bezogen auf die Summe der 1,2-, 1,4-cis und 1,4-trans-Verknüpfungen verstanden. Bevorzugt liegt der 35 1,2-Vinylgehalt der Weichblöcke im Bereich von 10 - 20 %, ins- besondere 12 - 16 %.

Als vinylaromatische Monomere können sowohl für die Hartblöcke  $S_1$  und  $S_2$  als auch für die Weichblöcke B/S Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, 40 p-Methylstyrol, Ethylstyrol, tert.-Butylstyrol, Vinyltoluol oder Mischungen davon verwendet werden. Bevorzugt wird Styrol ver- wendet.

Als Diene für den Weichblock B/S werden bevorzugt Butadien, Isopren, 2,3-Dimethylbutadien, 1,3-Pentadien, 1,3-Hexadiene oder Piperylen oder Mischungen davon verwendet. Besonders bevorzugt wird 1,3-Butadien verwendet.

5

Bevorzugt besteht das Blockcopolymere ausschließlich aus Hartblöcken S<sub>1</sub> und S<sub>2</sub> sowie mindestens einem statistischen Weichblock B/S und enthält keine Homopolydienblöcke B. Bevorzugte Blockcopolymere enthalten außenliegende Hartblöcke S<sub>1</sub> und S<sub>2</sub> mit unter-

10 schiedlicher Blocklänge. Das Molekulargewicht von S<sub>1</sub> liegt bevorzugt im Bereich von 5000 bis 30000 g/mol, insbesondere im Bereich von 10000 bis 20000 g/mol. Das Molekulargewicht von S<sub>2</sub> beträgt bevorzugt über 35000 g/mol. Bevorzugte Molekulargewichte von S<sub>2</sub> liegen im Bereich von 50000 bis 150000 g/mol.

15

Zwischen den Hartblöcken S<sub>1</sub> und S<sub>2</sub> können sich auch mehrere, statistische Weichblöcke B/S befinden. Bevorzugt werden mindestens 2 statistische Weichblöcke (B/S)<sub>1</sub> und (B/S)<sub>2</sub> mit unterschiedlichen Anteilen an vinylaromatischen Monomeren und damit unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen.

Die Blockcopolymeren können eine lineare oder eine sternförmige Struktur aufweisen.

25 Als lineares Blockcopolymer wird bevorzugt eine Struktur S<sub>1</sub>-(B/S)<sub>1</sub>-(B/S)<sub>2</sub>-S<sub>2</sub> eingesetzt. Das molare Verhältnis von vinylaromatischem Monomer zu Dien S/B liegt im Block (B/S)<sub>1</sub> bevorzugt unter 0,25 und im Block (B/S)<sub>2</sub> bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 2.

30 Als sternförmige Blockcopolymere werden bevorzugt solche mit einer Struktur aus mindestens einem Sternast aus der Blockfolge S<sub>1</sub>-(B/S) und einem Sternast der Blockfolge S<sub>2</sub>-(B/S) oder solche mit mindestens einem Sternast der Blockfolge S<sub>1</sub>-(B/S)-S<sub>3</sub> und mindestens einem Sternast der Blockfolge S<sub>2</sub>-(B/S)-S<sub>3</sub>. S<sub>3</sub> steht 35 hierbei für einen weiteren Hartblock aus den genannten vinylaromatischen Monomeren.

Besonders bevorzugt werden sternförmige Blockcopolymere mit Strukturen, die mindestens einen Sternast mit der Blockfolge 40 S<sub>1</sub>-(B/S)<sub>1</sub>-(B/S)<sub>2</sub> und mindestens einen Sternast mit der Blockfolge S<sub>2</sub>-(B/S)<sub>1</sub>-(B/S)<sub>2</sub> oder die mindestens einen Sternast mit der Blockfolge S<sub>1</sub>-(B/S)<sub>1</sub>-(B/S)<sub>2</sub>-S<sub>3</sub> und mindestens einen Sternast mit der Blockfolge S<sub>2</sub>-(B/S)<sub>1</sub>-(B/S)<sub>2</sub>-S<sub>3</sub> aufweisen. Das molare Verhältnis von vinylaromatischem Monomer zu Dien S/B liegt im äußeren Block 45 (B/S)<sub>1</sub> bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 2 und im inneren Block (B/S)<sub>2</sub> bevorzugt unterhalb 0,5. Durch den höheren Gehalt an vinylaromatischen Monomeren im äußeren statistischen Block (B/S)<sub>1</sub>

wird das Blockcopolymer bei unverändertem Gesamtbutadiengehalt duktiler, was sich insbesondere in Abmischungen mit Standard-Polystyrol vorteilhaft erweist.

- 5 Die sternförmigen Blockcopolymere mit dem zusätzlichen, inneren Block  $S_3$  haben bei vergleichbarer Duktilität eine höhere Steifigkeit. Der Block  $S_3$  wirkt somit wie ein Füllstoff in der Weichphase, ohne das Verhältnis von Hartphase zu Weichphase zu verändern. Das Molekulargewicht der Blöcke  $S_3$  ist in der Regel  
10 wesentlich niedriger als das der Blöcke  $S_1$  und  $S_2$ . Bevorzugt liegt das Molekulargewicht von  $S_3$  im Bereich von 500 bis 5000 g/mol.

Die erfindungsgemäßen Blockcopolymere können beispielsweise durch sequentielle anionische Polymerisation gebildet werden, wobei  
15 mindestens die Polymerisation der Weichblöcke (B/S) in Gegenwart eines Randomizers erfolgt. Die Gegenwart von Randomizern bewirkt die statistische Verteilung der Diene und vinylaromatischen Einheiten im Weichblock (B/S). Als Randomizer eignen sich Donorlösungsmittel, wie Ether, beispielsweise Tetrahydrofuran,  
20 oder tert.-Amine oder lösliche Kaliumsalze. Für eine ideale statistische Verteilung werden im Falle von Tetrahydrofuran Mengen von in der Regel über 0,25 Volumenprozent, bezogen auf das Lösungsmittel, verwendet. Bei geringen Konzentrationen erhält man sogenannte "tapered" Blöcke mit einem Gradienten in der  
25 Zusammensetzung der Comonomeren.

- Bei den angegebenen höheren Mengen an Tetrahydrofuran erhöht sich gleichzeitig der relative Anteil der 1,2-Verknüpfungen der Dien-einheiten auf etwa 30 bis 35 %.  
30 Bei Verwendung von Kaliumsalzen erhöht sich der 1,2-Vinylgehalt in den Weichblöcken dagegen nur unwesentlich. Die erhaltenen Blockcopolymeren sind daher weniger vernetzungsanfällig und weisen bei gleichem Butadiengehalt eine niedrigere Glasübergangs-temperatur auf.

Das Kaliumsalz wird im allgemeinen in Bezug auf den anionischen Polymerisationsinitiator im molaren Unterschluß eingesetzt. Bevorzugt wählt man ein molares Verhältnis von anionischem Polymerisationsinitiator zu Kaliumsalz im Bereich von 10:1 bis 100:1,  
40 besonders bevorzugt im Bereich von 30:1 bis 70:1. Das verwendete Kaliumsalz sollte im allgemeinen in Reaktionsmedium löslich sein. Geeignete Kaliumsalze sind beispielsweise Kaliumalkoholate, insbesondere ein Kaliumalkoholat eines tertiären Alkohols mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt werden Kalium-  
45 2,2-dimethyl-1-propanolat, Kalium-2-methyl-butanolat (Kalium-tertiäramylat), Kalium-2,3-dimethyl-3-pentanolat, Kalium-2-

methyl-hexanolat, Kalium-3,7-dimethyl-3-octanolat (Kaliumtetrahydrolinaloolat) oder Kalium-3-ethyl-3-pentanolat eingesetzt.  
Die Kaliumalkoholate sind beispielsweise durch Umsetzung von elementarem Kalium, Kalium/Natrium-Legierung oder Kalium-  
5 alkylaten und den entsprechenden Alkoholen in inertem Lösungsmittel zugänglich.

Zweckmäßigerweise gibt man das Kaliumsalz erst nach der Zugabe des anionischen Polymerisationsinitiators der Reaktionsmischung  
10 zu. Auf diese Weise kann eine Hydrolyse des Kaliumsalzes durch Spuren an protischen Verunreinigungen vermieden werden. Besonders bevorzugt wird das Kaliumsalz kurz vor der Polymerisation des statistischen Weichblockes B/S zugegeben.

15 Als anionischer Polymerisationsinitiator können die üblichen mono-, bi- oder multifunktionellen Alkalimetallalkyle, -aryle oder -aralkyle verwendet werden. Zweckmäßigerweise werden lithiumorganische Verbindungen eingesetzt wie Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-, Phenyl-,  
20 Diphenylhexyl-, Hexamethyldi-, Butadienyl-, Isoprenyl-, Poly-styryllithium, 1,4-Dilithiobutan, 1,4-Dilithio-2-buten oder 1,4-Dilithiobenzol. Die benötigte Menge an Polymerisationsinitiator richtet sich nach dem gewünschten Molekulargewicht. In der Regel liegt sie im Bereich von 0,001 bis 5 mol-%, bezogen  
25 auf die Gesamtmonomermenge.

Bei der Herstellung der unsymmetrischen, sternförmigen Blockcopolymeren wird mindestens zweimal ein Polymerisationsinitiator zugegeben. Bevorzugt wird gleichzeitig das vinylaromatische Monomer S<sub>a</sub> und der Initiator I<sub>1</sub> im Reaktor zugegeben und vollständig polymerisiert und anschließend nochmals gleichzeitig vinylaromatische Monomer S<sub>b</sub> und Initiator I<sub>2</sub>. Auf diese Weise erhält man nebeneinander zwei "lebende" Polymerketten S<sub>a</sub>-S<sub>b</sub>-I<sub>1</sub> und S<sub>b</sub>-I<sub>2</sub>, an die anschließend durch gemeinsame Zugabe von vinylaromatischem Monomer und Diene der Block (B/S)<sub>1</sub> und gegebenenfalls durch erneute gemeinsame Zugabe von vinylaromatischem Monomer und Diene der Block (B/S)<sub>2</sub> sowie gegebenenfalls durch weitere Zugabe von vinylaromatischem Monomer S<sub>c</sub> der Block S<sub>3</sub> polymerisiert. Das Verhältnis von Initiator I<sub>1</sub> zu Initiator I<sub>2</sub> bestimmt den relativen  
30 Anteil der jeweiligen Sternäste, die sich nach der Kopplung statistisch verteilt in den einzelnen sternförmigen Blockcopolymeren finden. Der Block S<sub>1</sub> wird hierbei aus den Dosierungen der vinylaromatischen Monomeren S<sub>a</sub> und S<sub>b</sub> gebildet, der Block S<sub>2</sub> und S<sub>3</sub> alleine durch die Dosierung S<sub>b</sub> bzw. S<sub>c</sub>. Das molare Initiatorverhältnis I<sub>2</sub>/I<sub>1</sub> liegt bevorzugt im Bereich von 4/1 bis 1/1, besonders bevorzugt im Bereich von 3,5/1 bis 1,5/1.  
35  
40  
45

Die Polymerisation kann in Gegenwart eines Lösungsmittels vorgenommen werden. Als Lösungsmittel eignen sich die für anionische Polymerisation üblichen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Iso-Octan, Benzol, Alkylbenzole, wie Toluol, Xylool, Ethylbenzol oder Decalin oder geeignete Gemische. Bevorzugt werden Cyclohexan und Methylcyclohexan verwendet.

- 10 In Gegenwart von retardierend auf die Polymerisationsgeschwindigkeit wirkenden Metallorganylen, wie Magnesium-, Aluminium- oder Zinkalkylen, kann die Polymerisation auch lösungsmittelfrei durchgeführt werden.
- 15 Nach Beendigung der Polymerisation können die lebenden Polymerketten mit einem Kettenabbruchmittel verschlossen werden. Als Kettenabbruchmittel eignen sich protonaktive Substanzen oder Lewis-Säuren, wie beispielsweise Wasser, Alkohole, aliphatische oder aromatische Carbonsäuren sowie anorganische Säuren wie
- 20 Kohlensäure oder Borsäure.

Anstelle der Zugabe eines Kettenabbruchmittels nach Beendigung der Polymerisation können die lebenden Polymerketten auch durch mehrfunktionelle Kopplungsmittel, wie polyfunktionelle Aldehyde, 25 Ketone, Ester, Anhydride oder Epoxide sternförmig verknüpft werden. Hierbei können durch Kopplung gleicher oder verschiedener Blöcke symmetrische und unsymmetrische Sternblockcopolymere erhalten werden, deren Arme die oben genannten Blockstrukturen aufweisen können. Unsymmetrische Sternblockcopolymere sind bei- 30 spielsweise durch getrennte Herstellung der einzelnen Sternäste bzw. durch mehrfache Initiierung, beispielsweise zweifache Initiierung mit Aufteilung des Initiators im Verhältnis 2/1 bis 10/1, zugänglich.

- 35 Die erfindungsgemäßen Blockcopolymeren zeigen das Verhalten von glasklarem, schlagzähem Polystyrol mit einem ausgewogenen Zäh-/Steifigkeitsverhältnis. Aufgrund des statistischen Weich-blockes B/S sind die erfindungsgemäßen Blockcopolymeren bei gleichem Diengehalt thermostabiler und duktiler als entsprechende 40 Blockcopolymere mit einem "tapered" B/S-Block. Eine besonders hohe intrinsische thermische Stabilität weisen die in Gegenwart eines Kaliumsalzes hergestellten Blockcopolymeren mit niedrigem 1,2-Vinylgehalt auf.
- 45 Die erfindungsgemäßen Blockcopolymeren weisen auch eine gute Verträglichkeit mit weiteren Styrolpolymeren auf und können daher zu transparenten Polymermischungen verarbeitet werden.

Die erfindungsgemäßen Blockcopolymeren oder Polymermischungen können zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern verwendet werden.

## 5 Beispiele

### Meßmethoden

Die Schmelze-Volumenrate MVR (200°C/5 kg) wurde gemäß ISO 1133  
10 bestimmt.

Die Probekörper für die mechanischen Prüfungen wurden bei 220°C  
Massetemperatur und 45°C Formtemperatur gespritzt. E-Modul,  
Streckspannung, Bruchspannung, Streckdehnung und Bruchdehnung  
15 wurden im Zugversuch nach ISO 527 mit Zugstäben gemäß ISO 3167  
ermittelt.

Die Vicat-Erweichungstemperaturen VST/A und VST/B wurden nach  
der Prüfvorschrift DIN ISO 306 bestimmt.

20 Die Molekulargewichte wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) an Polystyrol-Gel-Säulen vom Typ Mixed B der Fa. Polymer Labs. mit monodispersen Polystyrolstandards bei Raumtemperatur und Tetrahydrofuran als Eluens bestimmt.

25 Der 1,2-Vinylgehalt wurde mittels FT-IR-Spektroskopie ermittelt.

### Beispiel 1 bis 5

30 Lineare Styrol-Butadien-Blockcopolymere der Struktur S<sub>1</sub>-(B/S)<sub>1</sub>-(B/S)<sub>2</sub>-S<sub>2</sub> wurden durch sequentielle anionische Polymerisation von Styrol und Butadien in Cyclohexan als Lösungsmittel bei 60 - 90°C erhalten. Hierzu wurde in einem 1500-l-Rührreaktor 598 l Cyclohexan und 1,235 l einer 1,5 molaren sec-Butyl-35 lithium-Lösung (n-Hexan/Cyclohexan) vorgelegt und die zur Herstellung des Blocks S<sub>1</sub> benötigte Menge Styrol zudosiert. Nachdem alles Styrol verbraucht worden war, wurde Kaliumtetrahydrolinaloolat als Randomizer zugegeben und die Blöcke (B/S)<sub>1</sub> und (B/S)<sub>2</sub> durch Zugabe der aus Tabelle 1 ersichtlichen Mischungen aus 40 Styrol und Butadien angefügt. Abschließend wurde der Styrolblock S<sub>2</sub> polymerisiert und mit Isopropanol abgebrochen. Die Blockcopolymeren hatten eine Molmasse M<sub>n</sub> von 120.000 g/mol. Die molaren Verhältnisse von Initiator/Randomizer (Li/K) und die Anteile an Styrol und Butadien in den jeweiligen Blöcken, bezogen auf das 45 Gesamtpolymer, sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Für die Beispiele 1 - 4 wurden insgesamt 156 kg Styrol und 44 kg Butadien bzw. 152 kg Styrol und 48 kg Butadien für Beispiel 5 eingesetzt.

Tabelle 1: Blockaufbau (Anteile in Gew.-%) und Randomizeranteil  
 (Molverhältnis Li/K) der linearen Styrol-Butadien-  
 Blockcopolymeren

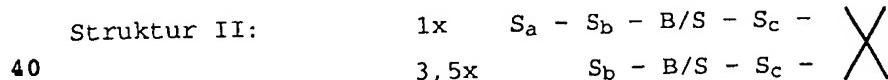
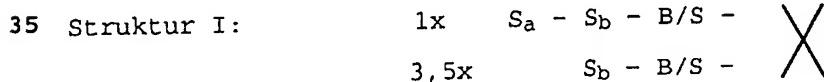
5	Block	$S_1$	$(B/S)_1$	$(B/S)_1$	$(B/S)_2$	$(B/S)_2$	$S_2$	Li/K	1,2-Vinyl
	Beisp.	Styrol	Butadien	Styrol	Butadien	Styrol	Styrol	[%]	
	1	18,0	14,7	8,3	7,3	15,7	36	60/1	16,2
	2	18,0	14,7	8,3	7,3	15,7	36	80/1	14,5
	3	18,0	14,7	8,3	7,3	15,7	36	40/1	17,9
10	4	9,0	14,7	8,3	7,3	15,7	45	60/1	15,2
	5	9,0	14,7	8,3	9,3	13,7	45	60/1	15,8

Tabelle 2: Mechanische Daten (Prüfkörper aus Preßplatte aus-  
 gestanzt) der linearen Styrol-Butadien-Blockcopoly-  
 meren aus Beispiel 1 bis 5

	E-Modul	Streck- spannung	Reiß- spannung	Reiß- dehnung	Shore- Härte D	Vicat- B-Temperatur
Bei- spiel	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[%]	[°]	[°C]
20	1	500	12,9	33,3	350	61
	2	733	16,7	27,7	298	64
	3	380	12,0	26,2	365	66
	4	753	18,2	30,7	341	63
25	5	424	13,8	33,6	373	60

#### Beispiel 6 bis 8

30 Sternförmige Styrol-Butadien-Blockcopolymere der Strukturen I und II wurden durch sequentielle anionische Polymerisation von Styrol und Butadien in Cyclohexan als Lösungsmittel bei 60 bis 90°C und anschließender Kopplung mit epoxidiertem Leinsamenöl (Edenol B 316 der Fa. Henkel) erhalten.



Der in der Beschreibung als  $S_1$  bezeichnete Block entspricht  $S_b$ ,  $S_2$  wird aus  $S_a - S_b$  gebildet und  $S_3$  entspricht  $S_c$ .

45 X steht für den Rest des Kopplungsmittels

Hierzu wurde in einem 10-l-Rührreaktor mit sec.-Butyllithium aus-  
titriertes Cyclohexan und sec.-Butyllithium vorgelegt und die  
zur Herstellung des Blocks S<sub>a</sub> benötigte Menge Styrol (Styrol I)  
zudosiert. Anschließend wurde erneut mit sec.-Butyllithium (sec.-  
5 BuLi II) initiiert und die entsprechende Menge Styrol (Styrol II)  
für die Blöcke S<sub>b</sub> zudosiert. Nachdem alles Styrol verbraucht  
worden war, wurde Kaliumtetrahydrolinaloolat (Li:K = 20:1) als  
Randomizer zugegeben und die Blöcke (B/S) durch Zugabe einer  
Mischung aus Styrol (Styrol III) und Butadien angefügt. Im Falle  
10 der Struktur II wurde ein weiterer, Styrolblock S<sub>c</sub> (Styrol IV) an-  
polymerisiert. Anschließend wurden die erhaltenen Blockcopolymere  
mit Edenol B 316 gekoppelt. Die Dosierung der Einsatzstoffe ist  
in Tabelle 3 und die Zusammensetzung der Blöcke und physikalische  
und mechanische Eigenschaften der Blockcopolymeren sind in  
15 Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 3: Dosierung der Einsatzstoffe für die Beispiele 6 bis 8

	Block	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8	
20	Cyclohexan	3733 g	3733 g	3733 g	
	sec BuLi I (1,55 m)	5,1 ml	5,1 ml	4,66 ml	
25	Styrol I	S <sub>a</sub>	635,2 g	635,2 g	616,3 g
	sec BuLi II (1,55 m)	S <sub>b</sub>	17,93 ml	17,93 ml	16,37 ml
30	Styrol II	S <sub>b</sub>	420,8 g	420,8 g	371,4 g
	K-THL (0,358 m in Cyclohexan)		5,42 ml	5,42 ml	4,97 ml
	Butadien	B/S	362,7 g	272 g	273,9 g
35	Styrol III	B/S	181,3 g	272 g	137 g
	Styrol IV	S <sub>c</sub>			205,3 g
	Edenol		5,58 ml	5,58 ml	5,10 ml

35

40

45

Tabelle 4: Physikalische und mechanische Eigenschaften der sternförmigen Styrol-Butadien-Blockcopolymeren

	Beispiel	6	7	8
5	Struktur	I	I	II
M( $S_a$ )		80 000	80 000	87 600
M( $S_b$ )		11 852	11 777	11 740
M(B/S)		12698	15 225	13 000
10 M( $S_c$ )		-	-	6 490
Massenverhältnis Styrol : Butadien im Block (B/S)		1 : 2	1 : 1	1 : 2
Anteil Butadien in Gew.-% bezogen auf Gesamtpolymer		20	17	17,1
15 Anteil Weichblock (B/S) in Gew.-% bezogen auf Gesamt-polymer		30	34	25,65
1,2-Vinylgehalt (%) FT-IR		15,9	19,5	7,2
Tg (°C, DSC)		-54	-22	-66
20 MVI (200°C/5kg)		9,7	11,2	5,3
Vicat-Temperatur A (°C)		83,0	79,6	83,5
Shore-Härte A / D (°C)				96,9 / 71,6
E-Modul (MPa)		399	729	1294
25 Streckspannung (MPa)		15,8	22,3	25,6
Reißspannung (MPa)		27,2	33,1	23,2
Reißdehnung (%)		304	300	297

30 Beispiel 9

Analog den Beispielen 1 bis 5 wurde ein lineares Styrol-Butadien-Blockcopolymer der Struktur  $S_1-(B/S)_1-(B/S)_2-S_2$  durch sequentielle anionische Polymerisation von Styrol und Butadien hergestellt. Anstelle von Kaliumtetrahydrolinaloolat wurde 35 Kaliumtertiäramylat (KTA) als Randomizer verwendet. Das molare Verhältnis von Lithium/Kalium betrug 38:1.

Eine Mischung aus 4786 ml Cyclohexan und 1 ml 1,1-Diphenylethylen 40 wurde bei 50°C mit 1,4 molarem sec-Butyllithium bis zur beginnenden Rotfärbung austitriert und vorgelegt. Anschließend wurden die folgenden Einsatzstoffe in vier Schritten zugegeben. Nach jeder Zugabe wurde bei 65°C bis zum vollständigen Umsatz polymerisiert. Abschließend wurde mit 1,70 ml Isopropanol terminiert, mit 7,3 ml 45 Ameisensäure angesäuert und 64 g Irganox 3052 und 102 g Tris-nonylphenylphosphit (TNPP) zur Stabilisierung zugesetzt.

Das erhaltene Blockcopolymer wurde auf einem Zweiwellenextruder ZSK 25 entgast.

Zugabe 1

**5** 211 ml (192 g) Styrol  
**10**,4 ml sec-Butyllithium (1,4 molar in Cyclohexan/n-Hexan 90/10)  
 Kaliumtertiäramylat (KTA) 1,07 ml (0,338 molar in Cyclohexan)

Zugabe 2

**10** Gleichzeitige Zugabe von 335 ml Butadien (219 g) und 146 ml Styrol (133 g)

Zugabe 3

Gleichzeitige Zugabe von 276 ml Butadien (181 g) und 276 ml **15** Styrol (251 g)

Zugabe 4

Zugabe von 686 ml (624 g) Styrol

**20** Beispiel 10

Beispiel 9 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß als Randomizer 0,968 ml KTA eingesetzt wurden. (Li:K = 42:1)

**25** Beispiel 11

Beispiel 9 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß als Randomizer 3,62 ml einer 0,1 molaren Lösung von Kaliumtetrahydrolinaloolat in Cyclohexan eingesetzt wurden.

**30**

Tabelle 5: Analytische und Mechanische Daten an gespritzten Probekörpern der Beispiele 9 bis 11:

	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11
<b>35</b> 1H-NMR: Anteil an 1,2-Addition bei Butadien:	15,1	13,7	12,7
DSC: Glasübergangstemperaturen [°C]	-55/+90	-55/+90	-55/+90
<b>40</b> Zugversuch: E-Modul [MPa]	1175	1374	1170
Zugversuch: Streckspannung [MPa]	18,4	21,9	18,2
Zugversuch: Reißdehnung [%]	284	288	290
<b>45</b> Vicat ST B [°C]	36,7	40,7	36,5

Beispiele 12 bis 19

Struktur Ib      1x     $S_a-S_b-(B/S)_1-(B/S)_2$   
                   3,5x     $S_b-(B/S)_1-(B/S)_2$

5



Struktur IIb      1x     $S_a-S_b-(B/S)_1-(B/S)_2-S_c$   
                   3,5x     $S_b-(B/S)_1-(B/S)_2-S_c$

10

,

Struktur III      1x     $S_a-S_b-(B/S)_1-(B/S)_2-(B/S)_3-S_c$   
                   1,6x     $S_b-(B/S)_1-(B/S)_2-(B/S)_3-S_c$



15

Der in der Beschreibung als  $S_1$  bezeichnete Block entspricht  $S_b$ ,  $S_2$  wird aus  $S_a$  und  $S_b$  gebildet und  $S_3$  entspricht  $S_c$ .

Analog der Beispiele 8 bis 8 wurden sternförmige Styrol-Butadien-  
 20 Blockcopolymere der Strukturen I, Ib, IIb und III durch sequen-  
 tielle anionische Polymerisation von Styrol und Butadien mit den  
 in Tabelle 6 angegebenen Mengen und Dosierabfolge erhalten. Die  
 erhaltenen Blockcopolymere wurden anschließend mit Edenol B 316  
 (tetrafunktionell) bzw. Diethylcarbonat (trifunktionell) ge-  
 25 koppelt. Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften sind  
 in Tabelle 7 zusammengestellt.

Beispiele 20 bis 27

30 Die Blockcopolymeren der Beispiele 12 bis 20 wurden jeweils mit Standardpolystyrol (PS 158K der BASF), im Gewichtsverhältnis 30/70 (Blockcopolymer/PS) gemischt.

35

40

45

Mengen und Reihenfolge der Dosierungen der Beispiele 12 bis 19

Tabelle 7: Physikalische und mechanische Eigenschaften der sternförmigen Styrol-Butadien-Blockcopolymeren der Beispiele 12 bis 19

5

	Bei-spiel	Vicat B [°C]	Shorehärte D [°C]	E-Modul [MPa]	Streckspannung [MPa]	Reißdehnung [%]
10	12	36,2	57	255	12,5	368
	13	31,6	53	208	9,2	360
	14	31,8	55	343	10,7	360
	15	35,6	57	231	9,4	437
	16	37,8	60	395	12,3	445
	17	32,9	55	180	9,8	399
15	18	32,1	53	114	7,0	494
	19	33,2	53	117	7,0	496

Tabelle 8: Physikalische und mechanische Eigenschaften der Blends aus Blockcopolymeren der Beispiele 12 bis 19 mit GPPS

20

	Bei-spiel	Block-copoly-mer aus Beispiel	Vicat B [°C]	Shorehärte D [°C]	E-Modul [MPa]	Streck-spannung [MPa]	Reiß-dehnung [%]
25	20	12	76,3	75	1183	33,7	9,9
	21	13	71,4	80	1236	34,2	11
	22	14	63,7	79	1421	31,9	2,6
	23	15	80,4	77	1169	28,5	49
	24	16	86,9	77	1830	37,3	17
	25	17	79,9	77	855	31,7	35
30	26	18	76,1	75	1467	27,6	49
	27	19	78,7	74	1044	27,9	63

35

40

45

## Patentansprüche

1. Blockcopolymere, enthaltend mindestens zwei Hartblöcke  $S_1$  und  $S_2$  aus vinylaromatischen Monomeren und mindestens einen dazwischenliegenden, statistischen Weichblock B/S aus vinylaromatischen Monomeren und Dienen, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Hartblöcke über 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Blockcopolymer, beträgt.  
5
2. Blockcopolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der 1,2-Vinylgehalt im Weichblock B/S unter 20 % beträgt.  
10
3. Blockcopolymere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Blockcopolymeren keinen Homopolymerenblock 15 B aus Dienen enthalten.
4. Blockcopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Molekulargewicht von  $S_1$  im Bereich von 5000 bis 30000 g/mol liegt und das Molekulargewicht von  $S_2$  größer als 35000 g/mol beträgt.  
20
5. Blockcopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sich mindestens zwei statistische Weichblöcke  $(B/S)_1$  und  $(B/S)_2$  mit unterschiedlichen relativen 25 Anteilen an vinylaromatischen Monomeren zwischen den Hartblöcken  $S_1$  und  $S_2$  befinden.
6. Blockcopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Blockcopolymeren eine sternförmige Struktur mit mindestens einem Sternast der Blockfolge 30  $S_1-(B/S)$  und einem Sternast der Blockfolge  $S_2-(B/S)$  besitzen.  
35
7. Blockcopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Blockcopolymeren eine sternförmige Struktur mit mindestens einem Sternast der Blockfolge  $S_1-(B/S)-S_3$  und mindestens einem Sternast der Blockfolge  $S_2-(B/S)-S_3$  besitzen, wobei  $S_3$  für einen weiteren Hartblock 40 aus vinylaromatischen Monomeren steht.  
45
8. Blockcopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Blockcopolymeren eine sternförmige Struktur mit mindestens einem Sternast der Blockfolge  $S_1-(B/S)_1-(B/S)_2$  und mindestens einem Sternast der Blockfolge  $S_2-(B/S)_1-(B/S)_2$  besitzen und das molare Verhältnis von vinylaromatischem Monomer zu Dien S/B im Block  $(B/S)_1$  im Bereich von 0,5 bis 2 und im Block  $(B/S)_2$  unter 0,5 liegt.

9. Blockcopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Blockcopolymere eine sternförmige Struktur mit mindestens einem Sternast der Blockfolge  $S_1-(B/S)_1-(B/S)_2-S_3$  und mindestens einem Sternast der Blockfolge  $S_2-(B/S)_1-(B/S)_2-S_3$  besitzen und das molare Verhältnis von vinylaromatischem Monomer zu Dien S/B im Block  $(B/S)_1$  im Bereich von 0,5 bis 2 und im Block  $(B/S)_2$  unter 0,5 liegt.  
5
10. Blockcopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Blockcopolymere eine lineare Struktur  $S_1-(B/S)_1-(B/S)_2-S_2$  besitzt und das molare Verhältnis von vinylaromatischem Monomer zu Dien S/B im Block  $(B/S)_1$  unter 0,25 und im Block  $(B/S)_2$  im Bereich von 0,5 bis 2 liegt.  
15
11. Polymermischungen aus Blockcopolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 10 und weiteren Styrolpolymeren.  
12. Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Blockcopolymeren durch sequentielle anionische Polymerisation gebildet werden, wobei mindestens die Polymerisation des Weichblockes  $(B/S)$  in Gegenwart eines Kaliumsalzes erfolgt.  
20
13. Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis von anionischem Polymerisationsinitiator zu Kaliumsalz im Bereich von 10 : 1 bis 100 : 1 gewählt wird.  
25
14. Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kaliumsalz ein Kaliumalkoholat eines tertiären Alkohols mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen einsetzt.  
30
15. Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kaliumsalz ein Kalium-2-methyl-butanolat, Kalium-2,2-dimethyl-1-propanolat, Kalium-2,3-dimethyl-3-pentanolat, Kalium-3,7-dimethyl-3-octanolat oder Kalium-3-ethyl-3-pentanolat einsetzt.  
35
- 40
16. Verwendung der Blockcopolymeren oder Polymermischungen gemäß Anspruch 1 bis 11 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/02568

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08F297/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 15 035 A (BASF AG) 15 October 1998 (1998-10-15) page 2, line 65 -page 3, line 25	1-3, 6, 12
X	US 3 632 682 A (DARCY JULES) 4 January 1972 (1972-01-04) examples	1, 4
X	EP 0 842 962 A (CHINA PETRO CHEMICAL CORP ;BEIJING RES INST YANSHAN PETRO (CN)) 20 May 1998 (1998-05-20) claim 1	1
X	GB 1 556 234 A (BASF AG) 21 November 1979 (1979-11-21) claims 1,3	1, 4
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 June 2000

Date of mailing of the international search report

28/06/2000

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meulemans, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. onal Application No  
PCT/EP 00/02568

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 603 155 A (MURAMORI KUNIHIKO ET AL) 29 July 1986 (1986-07-29) claims 3,4,12-14 _____	1,2
A	DE 196 15 533 A (BASF AG) 23 October 1997 (1997-10-23) cited in the application the whole document _____	1,2,12

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Int'l. Appl. No
PCT/EP 00/02568

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 19715035		15-10-1998	NONE		
US 3632682	A	04-01-1972	CA 862195 A DE 1745261 A FR 1526617 A GB 1121978 A NL 6708397 A,B		26-01-1971 02-09-1971 12-09-1968 27-12-1967
EP 0842962	A	20-05-1998	CN 1123804 A WO 9706194 A		05-06-1996 20-02-1997
GB 1556234	A	21-11-1979	DE 2550227 A BE 848028 A CA 1087339 A FR 2330706 A IT 1068944 B JP 1375036 C JP 52058788 A JP 60035922 B NL 7612330 A,B, US 4167545 A		18-05-1977 05-05-1977 07-10-1980 03-06-1977 21-03-1985 22-04-1987 14-05-1977 17-08-1985 10-05-1977 11-09-1979
US 4603155	A	29-07-1986	JP 1675000 C JP 3040727 B JP 59166518 A JP 1890565 C JP 6017430 B JP 60081217 A GB 2138009 A,B NL 8400773 A,C		26-06-1992 19-06-1991 19-09-1984 07-12-1994 09-03-1994 09-05-1985 17-10-1984 01-10-1984
DE 19615533	A	23-10-1997	CA 2221460 A DE 59700794 D WO 9740079 A EP 0859803 A ES 2140974 T JP 11508317 T		30-10-1997 05-01-2000 30-10-1997 26-08-1998 01-03-2000 21-07-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 00/02568

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C08F297/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 197 15 035 A (BASF AG) 15. Oktober 1998 (1998-10-15) Seite 2, Zeile 65 -Seite 3, Zeile 25	1-3, 6, 12
X	US 3 632 682 A (DARCY JULES) 4. Januar 1972 (1972-01-04) Beispiele	1, 4
X	EP 0 842 962 A (CHINA PETRO CHEMICAL CORP ;BEIJING RES INST YANSHAN PETRO (CN)) 20. Mai 1998 (1998-05-20) Anspruch 1	1
X	GB 1 556 234 A (BASF AG) 21. November 1979 (1979-11-21) Ansprüche 1, 3	1, 4
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipieller oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19. Juni 2000	28/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Meulemans, R
---	---

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 00/02568

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 603 155 A (MURAMORI KUNIHIKO ET AL) 29. Juli 1986 (1986-07-29) Ansprüche 3,4,12-14 _____	1,2
A	DE 196 15 533 A (BASF AG) 23. Oktober 1997 (1997-10-23) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument _____	1,2,12

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/02568

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19715035 A	15-10-1998	<b>KEINE</b>		
US 3632682 A	04-01-1972	CA 862195 A DE 1745261 A FR 1526617 A GB 1121978 A NL 6708397 A, B		26-01-1971 02-09-1971 12-09-1968 27-12-1967
EP 0842962 A	20-05-1998	CN 1123804 A WO 9706194 A		05-06-1996 20-02-1997
GB 1556234 A	21-11-1979	DE 2550227 A BE 848028 A CA 1087339 A FR 2330706 A IT 1068944 B JP 1375036 C JP 52058788 A JP 60035922 B NL 7612330 A, B, US 4167545 A		18-05-1977 05-05-1977 07-10-1980 03-06-1977 21-03-1985 22-04-1987 14-05-1977 17-08-1985 10-05-1977 11-09-1979
US 4603155 A	29-07-1986	JP 1675000 C JP 3040727 B JP 59166518 A JP 1890565 C JP 6017430 B JP 60081217 A GB 2138009 A, B NL 8400773 A, C		26-06-1992 19-06-1991 19-09-1984 07-12-1994 09-03-1994 09-05-1985 17-10-1984 01-10-1984
DE 19615533 A	23-10-1997	CA 2221460 A DE 59700794 D WO 9740079 A EP 0859803 A ES 2140974 T JP 11508317 T		30-10-1997 05-01-2000 30-10-1997 26-08-1998 01-03-2000 21-07-1999